

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-188986

(43)Date of publication of application : 16.08.1991

(51)Int.Cl.

C02F 1/58  
C02F 1/04  
C02F 1/12  
C02F 1/58  
C02F 1/58  
C02F 1/62  
C02F 1/72

(21)Application number : 02-268255

(71)Applicant : NEVELS LEONARDUS M M

(22)Date of filing : 05.10.1990

(72)Inventor : NEVELS LEONARDUS M M

(30)Priority

Priority number : 89 8902489 Priority date : 06.10.1989 Priority country : NL

## (54) TREATMENT OF RESIDUAL LIQUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently convert residual liquids contg. org. complexes of heavy metals and sulfur and nitrogen compds. to non-polluting liquids by spraying these residual liquids in oxidative gaseous flow of a high temp. in a region added with nitrate and calcium ions.

CONSTITUTION: The residual liquids contg. the org. complexes of the heavy metals and the sulfur and nitrogen compds. are sprayed into the oxidative gaseous flow of the high temp. and more adequately the gaseous flow generated from industrial equipment or combustion furnace in at least one spraying chamber or region added with the nitrate and calcium ions. As a result, the residual liquids described above and more particularly the residual liquids generated from fixers, etc., photographic and chemical industry are efficiently subjected to a non-polluting treatment. The method of making the residual liquids acidic to pH of <5, heating these liquids up to a temp. exceeding 50° C and spraying the liquids into the gaseous flow of the high temp. is more preferable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-188986

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 02 F

1/58

1/04

1/12

1/58

1/62

1/72

識別記号

CDL Q

D

A

CDH P

CCU Z

Z

庁内整理番号

6816-4D

6647-4D

6647-4D

6816-4D

6816-4D

6816-4D

6816-4D

⑬ 公開 平成3年(1991)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全7頁)

⑭ 発明の名称 残留液の処理方法

⑮ 特 願 平2-268255

⑯ 出 願 平2(1990)10月5日

優先権主張 ⑰ 1989年10月6日 ⑱ オランダ(NL) ⑲ 8902489

⑳ 発 明 者 レオナルドウス マシ オランダ国ヘール, ダールツイヒト 37  
 ユス マリー ネベル  
 ス

㉑ 出 願 人 レオナルドウス マシ オランダ国ヘール, ダールツイヒト 37  
 ユス マリー ネベル  
 ス

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

残留液の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 重金属の有機錯体、硫酸および窒素化合物を含んで成る残留液、特に写真および光化学工業の定着液等から生じる残留液の処理方法であって、硝酸塩およびカルシウムイオンを添加した少なくとも1つの噴霧室または領域で、残留液を高温の酸化性の気流、特に工業設備または燃焼炉から生じる気流中に噴霧することを特徴とする方法。

2. 残留液を、噴霧される液体の温度が50℃を上回る温度まで上昇するような方法で高温の気流中に噴霧する、請求項1記載の方法。

3. 残留液を酸性にしてpHを5未満にする、請求項1または2記載の方法。

4.  $Fe^{+++}$  イオンの過剰量を残留液に添加する、請求項1、2または3のいずれか1項に記載の方法。

載の方法。

5. 噴霧室または領域からの残留液体の排液を再循環させ、高温の気流に再噴霧する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

6. 再循環気流中の $Fe^{+++}$ イオンの含量を補充する、請求項5記載の方法。

7. 再循環気流に電解および鉄による浸炭を施す、請求項5または6記載の方法。

8. 重金属の水酸化物を沈殿させる前に、再循環気流のpHを5を上回る値に増加させる、請求項5～7のいずれか1項に記載の方法。

9. 再循環気流のpHを水酸化カルシウムを添加することによって増加させる、請求項8記載の方法。

10. ハロゲン化物を残留液に添加する、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

11. ハロゲン化物を高温の酸化性気流によって添加する、請求項10記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、重金属の有機錯体、硫酸および窒素化合物を含んで成り、写真および光化学工業からの定着液等から生じる残留液の処理方法に関する。

## 【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

従来、定着液、漂白定着液および他の銀含有液は、電解、イオン交換（鉄フィルター）または硫化物溶液との反応によって脱銀される。それにより、銀と多数の他の重金属、例えば銅、クロムおよびニッケルは十分に除去される。次に、残留液は下水道に排出される。ある種の残留液は、例えば家庭廃物と共にA.V.R.によって焼却されてきた。これはいずれの場合にも環境の汚染に関する重大な問題を引き起こす。特に、定着液は高化学酸素消費量（C.Z.V.）、高キュールダール窒素含量を有し、重金属の錯体化合物を含有する。

C.Z.V.値は±80,000mg O/lに上り、窒素のキュールダール値は±20,000mg N/lである。下水道に排出されるときは、居住者当量（i.e.）の汚染値は式 $i.e. = Q/136 (C.Z.V. + 4.57 N)$ によって与

えられる。24時間当たり1000リットルの残留液が下水道に排出されるとすると、これは $i.e. = 1/136 \times (80,000 + 4.57 \times 20,000) = 1257$ となる。

したがって、1年当たり365 mの残留液は汚染値が1257 i.e. となることを意味する。対照的に、残留液を家庭廃物と共に焼却すると、硫酸含量が高いため環境に二酸化硫酸が分布するといった重大な問題を引き起こす。

残留液を過酸化水素、クロム酸、過マンガン酸カリウム、塩素漂白液等によって酸化する方法が提案されているが、かかる方法は部分的にしか進行せず、しかも極めて費用がかかる。

## 【課題を解決するための手段および作用】

本発明の目的は、前記のような残留液を処理する方法であって、これによって前記のような不都合な点を防止する方法を提供することである。本発明は、その為に、最初に記載した方法であって、少なくとも1つの噴霧室または領域で硝酸塩およびカルシウムイオンを添加することにより、特に

- 3 -

工業設備または燃焼炉から発生する高温の酸化性気流中に残留液を噴霧することを特徴とする方法を提供します。

具体的には、残留液をこの方法によって高温の気流中に噴霧して、残留物質と添加物との全体の温度が50℃を上回る温度まで上昇し、局部的には100℃を上回る温度にまで上昇するようにする。残留液体のpHは更に5未満まで減少させるのが好ましく、これは酸によりまたは工業廃ガスに含まれることがある気流の酸性成分の結果として行うことができる。これらの条件下では、高温のガスと噴霧液体との間に多くの反応が起こり、これによって各種の望ましくない成分が残留液体から除去されることになる。チオ硫酸塩のような硫酸化合物は、不溶性の硫酸カルシウムへ変換されて、沈殿物として除去することができ、重金属は、特に酸性条件下では有機錯体化合物から放出されるがこれらの重金属は窒素、二酸化炭素および蒸気のような排出ガスにまで分解される。重金属のイオンは、排出液体をアルカリ性にするこ

- 5 -

- 4 -

て排出液体から水酸化物として沈澱させることができ、銀は、例えば塩化物を添加することによって除去することができる。

残留液の燃焼室からの排出物は効率的に再循環され、再度高温の気流中に噴霧される。これによって再循環気流を毎回各段階を通過させて、そこで各種の成分を除去することができる。例えば、再循環気流を電解および鉄による浸炭に付し、金属を分離することができる。更に、鉄による浸炭では、液が鉄イオンの含量が増加するという利点がある。再循環気流のpHを5を上回る値にまで増加させることによって、重金属の水酸化物を沈澱させることができ、この場合には水酸化カルシウムを添加するのが好ましい。各種段階の沈澱物は、通常の方法、例えば沈降または濾過によって除去することができる。ハロゲン化物によって銀を除去する場合には、ハロゲン化物を食卓塩または他の可溶性塩化物のような形態で残留液に加えることができる。しかしながら、このハロゲン化物は高温の酸化性気流によって加えることも可能

- 6 -

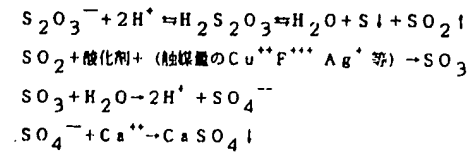
である。多く場合には、ハロゲン化物は工業ガスに予め含まれることになるであろう。

本発明を、写真工業における定着処理の残留液の処理によって更に説明する。これらの残留液は各種の金属錯体、例えば銅、鉄、銀、クロムおよびニッケルのエチレンジニトロテトラアセテート(E.D.T.A.)錯体を含んでいる。このような残留液に硝酸カルシウムを加えて、適当な硝酸塩およびカルシウムイオンが含まれるようにする。この方法で処理した残留液を、例えば燃焼炉から発生する高濃度の酸性ガスと反応させる。これは、残留液を高温の気流中に噴霧して、残留液体と添加物との全体が50℃を上回る温度にまで上昇し局部的には100℃を上回る温度にまで上昇するようにすることによって行われる。また、残留液のpHが5未満となるように留意し、これは酸性にするかまたは気流中に既に含まれている酸性成分によって行うことができる。

これによって残留液を添加物の混合物はガス洗浄媒質のように作用するので、酸性条件下では

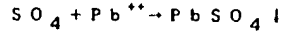
多数の反応が起こる。

例えば、残留液に含まれるチオ硫酸塩は、次の反応系によって不溶性の硫酸カルシウムに変換される。



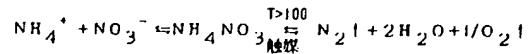
沈殿した硫酸カルシウムは、好都合に取り除くことができる。

硫酸カルシウムとは異なり、硫酸鉛は下記の反応によっても沈殿することができる。



Pb<sup>++</sup>イオンは、これによって用いられる高温ガスから誘導することができる。

残留液または高温ガス中に含まれるアンモニウムイオンは、次の式にしたがって残留液の硝酸イオンと反応する：



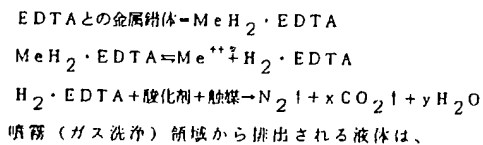
- 7 -

これによって発生する酸素は残留液の錯体化合物の酸化によって更に分解に寄与することになる。

R-NH<sub>2</sub>およびR<sup>1</sup>-NH-R<sub>2</sub>のようなアミラーゼが含まれている場合にも同様な反応が起こる。ガス洗浄液を繰り返し高温気流と接触させることによって、この反応は繰り返し起こる。

EDTA-錯体のような重金属の有機化合物は、気流中に含まれる物質を酸化することによって徐々に酸化される。これらの反応は、放出されるFe<sup>+++</sup>、Cu<sup>++</sup>、Hg<sup>+</sup>、Ni<sup>++</sup>およびAg<sup>+</sup>によって触媒的に促進される。

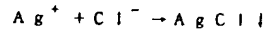
Fe-EDTAは極めて安定な錯体であるので、Fe<sup>+++</sup>の過剰量によっても関連の金属が他の金属-EDTA錯体から放出される。このFe<sup>+++</sup>を所望により加えられる。それにより、EDTAは、下記の反応式によって分解される：



噴霧（ガス洗浄）領域から排出される液体は、

水酸化カルシウムを添加することによって効率的にpHを5を上回る値にする。これによって重金属は水酸化物として沈殿する。

含まれているAg<sup>+</sup>は塩化物または臭化物を添加することによって沈殿させることができる。ハロゲンは気流によって供給することができ、または予めその中に含まれている。銀は、次の反応によって沈殿する。



洗浄を繰り返す際には、洗浄液体は一定の割合で沈殿物を放出する。残留液から、硫酸化合物は硫酸、CaSO<sub>4</sub>、およびPbSO<sub>4</sub>として消失し、アンモニウム塩およびアミンはN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oおよび酸素として消失する。最後に、EDTA錯体および他の有機化合物は完全に酸化されて、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびN<sub>2</sub>となる。連続再循環によって最終的に好ましくない成分を除去した残留液は、最後に容易にガスと共に排出することができる。沈殿した固形成分を集めて再使用し、または環境破壊が起こらないような方法で堆積させることがで

きる。

[実施例]

燃焼炉から発生する高温の気流を、ベンチュリ洗浄反応装置中で残留定着洗浄液と接触させる。燃焼ガスはフライアッシュを含んでおり、この中には数十種類の重金属化合物、酸性ガスHBr、HCl、HF、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、およびN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>COおよびCO<sub>2</sub>のようなガスが含まれている。洗浄液として作用する残留液に、連続的に進行する工程の際に補助物質すなわちアジャックスおよびM.I.R.を規則的に加えた。

アジャックスは、Ca(OH)<sub>2</sub>およびCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の混合物である。M.I.R.は、Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>++</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>およびSIFO<sup>-</sup>の混合物である。

アジャックスについて、Ca<sup>++</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の量を測定した。

M.I.R.について、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびCu<sup>++</sup>の量を測定した。

残留定着液について、重金属、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、および乾燥物質含量を測定した。

工程中に、CaSO<sub>4</sub>、PbSO<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub>、AgBr、AgCl、SiO<sub>2</sub>および重金属の水酸化物等から成る固形物質が連続的に沈殿した。

開始時には、反応装置には残留定着液12mlが含まれた。17日後の試験期間の終了時には、反応装置にはガス洗浄液12mlが含まれていた。その間の期間に75mlの残留定着液、1.8 mlのM.I.R.および15mlのアジャックスを加えた。

実験の結果を、下記の表に示す。

表

分析 : R.F.V. = 残留定着液 (12+75 m<sup>3</sup>)  
 G.W.V. = 終了時のガス或溶液 (12 m<sup>3</sup>)  
 T ジャッキ (15 m<sup>3</sup>)  
 M.I.R. (1.8 m<sup>3</sup>)  
 = 分解 = (R.F.V. + T ジャッキ + M.I.R.) - G.W.V.

	kg/m <sup>3</sup> R.F.V.	総量/87m <sup>3</sup> /kg	T ジャッキ 総量/15m <sup>3</sup> /kg	kg/m <sup>3</sup> N.I.R.	総量/1.8m <sup>3</sup> /kg	kg/m <sup>3</sup> G.W.V.	総量/12m <sup>3</sup> /kg	Δ kg
Cu	0.050	4.35		20.9	37.6	0.042	0.5	41.45
Ni	0.038	3.30				0.053	0.6	2.7
Cz	0.151	13.13				0.071	0.84	12.3
Zn	0.085	7.39				0.100	1.2	6.19
Cd	0.0016	0.14				0.0022	0.02	0.12
Ag	0.050	4.35				0.0005	0.006	4.34
Fe	3.8	330				4.2	50.4	279.6
Pb	0.305	26.5				0.035	0.4	26.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	27.1	2357.7		28.4	51.1	27.8	333.6	2075.2
SO <sub>4</sub> <sup>11</sup>	128.0	11136				109	1308	9823
Br <sup>1</sup>	1.7	147.9				12	144	3.95
Cl <sup>1</sup>	0.7	60.9		31.37	56.46	9.3	111.6	4.97

表 (続き)

	kg/m <sup>3</sup> R.F.V.	乾量/87m <sup>3</sup> /kg	7ジャマ 乾量/15m <sup>3</sup> /kg	kg/m <sup>3</sup> N.I.R.	乾量/1.8m <sup>3</sup> /kg	kg/m <sup>3</sup> G.W.V.	乾量/2m <sup>3</sup> /kg	Δ kg
Ca	3.3	287	40	600		9.5	114	773
乾燥分	256.8	22341			90	267	3204	19137
NO <sub>3</sub> <sup>1</sup>	18.5	1609.5	106	1590		0.5	6	3193.5
C.2.V.	70.0	6090				55	660	5450



下記のことが上記の表から判る。

あろう。

(1) 重金属は溶液中には残っておらず、  
C.Z.V.値はかなり減少するので、固体は実質的に  
完全に分解する。

(2)  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NO}_3^-$  は、実質的に完全に  
分解する。

(3) チオ硫酸塩は分解して硫酸と硫酸塩にな  
る。

(4) ハロゲンと銀を実質的に完全に除去する  
ことが可能である。

上記において、先化学工業から生じる残留定着  
液を分解する実施例によって、本発明を説明した。  
しかしながら、電子および電池工業、実験室の  
C.Z.V.廃液、アンモニア性液、スルファメート含  
有廃液等に由来する金属錯体を含む他の残留液も  
同様に分解することが可能である。

本発明の方法を実施例によって上記に説明した  
が、発明の範囲内であらゆる変更および改竄が可  
能であることは明らかである。これらは、上記の  
説明を検討した後であれば、当業者には明らかで

代理人 浅 村 皓